

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 12 月 20 日 (20.12.2001)

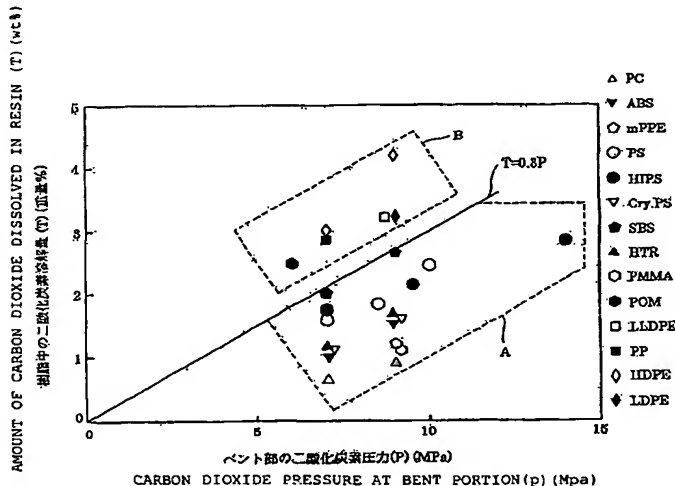
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/96084 A1

- (51) 国際特許分類: B29C 45/00 (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.);
〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04958 森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2001 年 6 月 12 日 (12.06.2001) (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
(25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(26) 国際公開の言語: 日本語 添付公開書類:
— 国際調査報告書
(30) 優先権データ: 特願2000-177820 2000 年 6 月 14 日 (14.06.2000) JP
2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化
成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2
番6号 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 宏 (YA-
MAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒213-0032 神奈川県川崎市高
津区久地669-1-712 Kanagawa (JP).

(54) Title: METHOD OF INJECTION MOLDING OF THERMOPLASTIC RESIN

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂の射出成形法



(57) Abstract: A method of injection molding of a thermoplastic resin which comprises dissolving carbon dioxide into a molten resin in an amount sufficient to improve fluidity, filling a mold cavity with the resultant molten resin having carbon dioxide while allowing to foam at the flow front of the molten resin, and then pressuring the resin in the mold cavity with a pressure sufficient not to foam or more. The method can be employed, in the injection molding using a molten resin having carbon dioxide dissolved therein as a plasticizer, for dissolving carbon dioxide in an amount so as to satisfactorily improve the fluidity of the molten resin to thereby greatly improve the fluidity of the molten resin and at the same time preparing unfoamed moldings.



(57) 要約:

本発明の課題は、二酸化炭素を可塑剤として溶解させた溶融樹脂による射出成形において、流動性を十分向上させることができる量の二酸化炭素を溶融樹脂に溶解させ、これによって溶融樹脂の流動性を大きく向上させると共に、非発泡成形品が得られるようにすることである。

即ち、本発明では、流動性を向上させるのに十分な量の二酸化炭素を溶解させた溶融樹脂を、溶融樹脂のフローフロントで発泡を生じさせながら金型キャビティに充填し、次いで金型キャビティ内の樹脂を発泡しない圧力以上に加圧する。

明 細 書

熱可塑性樹脂の射出成形法

<技術分野>

本発明は、熱可塑性樹脂の射出成形法に関し、特に溶融樹脂の金型キャビティへの充填を容易にし、より薄肉で流動距離の長い部分への充填を、より低温度あるいは低圧力で可能にする射出成形法に関する。

<背景技術>

近年、ハンディパソコン、携帯電話等のモバイル電子機器の筐体などだけではなく、一般電子機器においてもますます薄肉軽量化が要求されてきている。特に複写機等のシャーシ部や内部機構部品などは、高い寸法精度と取り扱い時の各種強度が要求される上に、薄肉軽量化が要求されている。その結果、強度が要求されない部分は薄肉軽量化し、強度が要求される部分は厚肉にする偏肉デザインであって、寸法精度が良い射出成形品が必要となる。すなわち、強度が要求される部分は厚肉のリブで補強する一方、強度を必要としない部分はできる限り薄肉にするデザインとし、強度と軽量化を両立させることが要求されている。このようなことから、成形時に、薄肉で流動距離の長い部分にも十分に樹脂を充填できる成形法が必要となる。

薄肉で流動距離の長い部分にも十分に樹脂を充填できるようにするため、溶融樹脂の流動性を高めることが考えられる。熱可塑性樹脂の射出成形において、溶融樹脂の流動性は、金型キャビティへの充填の容易さを決めるだけではなく、充填後に十分な圧力が金型キャビティ内、特に樹脂流動末端の薄肉部の樹脂へ伝わるかどうかを左右するため、成形品の寸法精度にも影響を与え、樹脂の加工性を決める重要な因子である。

流動性を表す一つの指標として、溶融樹脂の粘度がある。熱可塑性樹脂は溶融粘度が高く、成形材料として流動性に劣る。このため、薄肉の部品では樹脂が完

全に充填できなくなること多い。

熔融樹脂の粘度を下げて流動性を向上させるためには成形温度を高めることが効果的であるが、例えば成形温度と分解温度に近い樹脂や熱安定性の悪い難燃剤などの添加物を配合した樹脂等の場合、樹脂自身や添加剤の熱分解を引き起こし、成形品強度の低下、樹脂劣化物による異物の発生、金型汚れ、変色などの問題が発生しやすくなる。また、金型内の樹脂の冷却が遅くなり、成形サイクルタイムが長くなるといった問題もある。

従来、成形温度を高めることなく熔融樹脂の流動性を向上させる方法として、次の方法が知られている。

(1) 樹脂の分子量を低くする方法で、平均分子量を下げたり、分子量分布を広げ、特に低分子量成分を増したりする方法。

(2) 分子中にコモノマを導入する方法。

(3) ミネラルオイルなどの低分子量の油状物質や、高級脂肪酸エステルなどの可塑剤を添加する方法。

(4) 可塑剤として作用する二酸化炭素を溶解させる方法。

上記(4)の方法について更に説明すると、例えばJ. Appl. Polym. Sci., Vol. 30, 2633 (1985) など、多くの文献に示されるように、二酸化炭素を樹脂に溶解させると、樹脂の可塑剤として働き、ガラス転移温度を低下させることが知られている。また、特開平5-318541号公報には、ガスにより流動性を向上させた熱可塑性樹脂を用いて非発泡成形品を得る方法として、常温常圧換算で10～90容量%の二酸化炭素などのガスを含有させた熱可塑性樹脂を、予めポンプなどで強制的に減圧した金型キャビティに射出すると共に、保圧時まで金型キャビティの減圧を継続して、熱可塑性樹脂から生じるガスを強制的に金型キャビティ外へ排出して成形する方法と、上記ガスを含む熱可塑性樹脂を、部分的に開放した状態の金型に射出し、ガス抜きをすると共に、次に圧縮成形する方法とが開示されている。

一方、二酸化炭素などのガスを溶解させた熔融樹脂を用いて発泡成形品を得ることが知られている。例えばWO 89/00918やアメリカ特許第53343

56号明細書には、二酸化炭素を発泡剤として用い、押出機の途中でこの二酸化炭素を溶融樹脂中に供給し、微細で高度に発泡したマイクロセルラフォームを成形する方法が開示されている。

しかしながら、前記(1)の方法は流動性は増すものの衝撃強度や耐薬品性が低下し、前記(2)の方法は熱時剛性が低下し、前記(3)の方法は可塑剤により熱時剛性が低下したり、成形時に可塑剤が金型に付着して汚すなどの問題がある。

前記(4)の方法は、上記(1)～(3)のような問題を生じない利点があるが、WO89/00918やアメリカ特許第5334356号明細書に記載されているように、溶融樹脂に含有させたガスが発泡剤としても機能することから、得られる成形品が発泡したものになりやすい問題がある。

ところで、特開平5-318541号公報に記載の方法は、基本的には、溶融樹脂に含有させたガスを、保圧工程までに迅速に排出させてしまうことによって発泡を抑制しようとするものである。この特開平5-318541号公報に記載の方法では、溶融樹脂中に含有させておくガス量が多くなると上記迅速なガス抜きができなくなることから、予め溶融樹脂に含有させておくガス量に大きな制限がある。具体的には、特開平5-318541号公報に記載の方法でガスとして二酸化炭素を用いた場合、溶融樹脂中に溶解させることができる二酸化炭素量は最大でも約0.18重量%と少なく、これでは十分な流動性向上効果が得にくい。

一方、このような状況から本発明者らは、WO98/52734で、二酸化炭素を可塑剤としてもちいた新たな射出成形方法を提案したが、なお十分な流動性向上効果が得にくいという問題点があった。

本発明は、このような上記従来の問題点に鑑みてなされたもので、二酸化炭素を可塑剤として溶解させた溶融樹脂による射出成形において、流動性を十分向上させることができる量の二酸化炭素を溶融樹脂に溶解させ、これによって溶融樹脂の流動性を大きく向上させながら、成形品が得られるようにすることを目的とする。

＜発明の開示＞

上記課題を解決するために本発明者らは検討の結果、次の知見を得て本発明を完成するに至ったものである。

その第 1 は、溶融樹脂に溶解させた二酸化炭素は、成形品に多量に残留しても、成形品を変形させることなく大気に放散されることである。

その第 2 は、多量の二酸化炭素を溶解させた溶融樹脂は、射出充填時にそのフローフロント（金型内の溶融樹脂の流れの先端部）で発泡し、金型キャビティ内に二酸化炭素を放出するが、金型キャビティキャビティ内の二酸化炭素は、金型キャビティに充填された溶融樹脂圧を当該溶融樹脂の発泡圧力以上とすることによって再度溶融樹脂に吸収されることから、成形を阻害しにくいことである。

その第 3 は、金型キャビティに充填された溶融樹脂圧を当該溶融樹脂の発泡圧力以上とすることによって、溶融樹脂に溶解している二酸化炭素を閉じこめたまま内部の発泡を抑制できることである。

その第 4 は、上記溶融樹脂のフローフロントにおける発泡は、得られる成形品表面に発泡模様（Swirl Mark）を残すが、金型キャビティ充填後の溶融樹脂圧で気泡を残留させることがなく、表面の発泡模様の存在がさほど問題とならない成形品用途においては、材料選択の幅が格段に広がることである。

本発明は、上記のような知見に基づいてなされたもので、熱可塑性樹脂の射出成形において、二酸化炭素を 0.2 重量%以上溶解して溶融粘度を低下させた溶融樹脂を、溶融樹脂のフローフロントで発泡を生じさせながら金型キャビティに充填し、次いで該樹脂を発泡しない圧力以上に加圧することを特徴とする熱可塑性樹脂の射出成形法を提供するものである。

また、本発明は、射出成形機の可塑化シリンダから二酸化炭素を供給し、溶融樹脂に二酸化炭素を溶解させた時に、成形温度における溶融樹脂への二酸化炭素溶解量が、供給した二酸化炭素圧力当たり 0.3 重量%/MPa 以下である熱可塑性樹脂を用いること、また、溶融樹脂に溶解させる二酸化炭素量を 10 重量%以下とすることをその好ましい態様として含むものである。

<図面の簡単な説明>

図1は、熱可塑性樹脂に二酸化炭素をベント部より注入した場合の、二酸化炭素注入圧力と樹脂への二酸化炭素吸収量の関係を示す図である。

図2は、各種樹脂を射出成形した場合の、樹脂中の二酸化炭素含量と射出成形時の射出圧力低下率の関係を示す図である。

図3は、各種樹脂を射出成形した場合の、ベント部の二酸化炭素注入圧力と樹脂中の二酸化炭素含量を示す図である。

図4は、本発明の射出成形法に適した射出成形装置の概略図である。

図5は、図4に示される二酸化炭素源、二酸化炭素昇圧装置および二酸化炭素調圧装置からなるガス供給装置と、射出シリンダ部分の詳細を示す図である。

なお、図中の符号、1は射出成形機、2は射出シリンダ、3は金型、4は型締め装置、5は二酸化炭素源、6は二酸化炭素昇圧装置、7は二酸化炭素調圧装置、8はホッパ、9は液化二酸化炭素ポンプ、10は電磁開閉弁、11は液化二酸化炭素圧縮機、12は電磁開閉弁、13は加熱器、14は減圧弁、15はメインタンク、16はリリーフ弁、17はメータ、18はガス供給配管、19は電磁開閉弁、20は逆止弁、21はリリーフ弁、22は大気開放バルブ、23はスクリュ、23aはスクリュ第1ステージ、23bはスクリュ第2ステージ、24はノズル部、25は樹脂計量装置、26はガス供給部、27はガス供給路、28は流量制御部、33は逆流防止リング、34はノズル孔、35はニードル弁、36は駆動装置、37は駆動ロッドである。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明を更に詳細に説明する。

本発明の成形法で使用される熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリフェニレンエーテル、変成ポリフェニレンエーテル樹脂、全芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、

ポリアミド系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンなどの熱可塑性のプラスチック材料、およびこれらを一種または二種以上混合したブレンド物、これらに各種充填材を配合した物を挙げることができる。

上記スチレン系樹脂とは、スチレンを必須原料とするホモポリマー、コポリマーおよびこれらのポリマーと他の樹脂より得られるポリマーブレンドであり、ポリスチレンまたはABS樹脂であることが好ましい。また、ポリスチレンとは、スチレンホモポリマーまたは、樹脂相中にゴムが分布したゴム強化ポリスチレンである。

本発明では、二酸化炭素の可塑剤効果が高い熱可塑性樹脂が好ましく、具体的にはスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、変成ポリフェニレンエーテル樹脂などが好ましい。特にポリカーボネートは、二酸化炭素の溶解度が高いだけでなく、熱分解したときに二酸化炭素を生じることから、熔融樹脂に二酸化炭素が含まれると分解反応の平衡がずれ、分解反応速度が遅くなる利点もあり、本発明に最適である。

本発明は、各種の難加工性樹脂、例えば樹脂分子量が射出成形するには大きすぎる熱可塑性樹脂、熱安定性が悪く、熱分解を起こし易い樹脂、軟化温度が高く、著しく高温にして成形する必要がある樹脂、熱分解し易い難燃剤などの添加物を配合した樹脂などによる成形に好適である。

本発明は、一般の押出成形には使用されるが、流動性が射出成形するには十分ではない熱可塑性樹脂、射出成形するには分子量が大きすぎる熱可塑性樹脂などによる成形にも好適である。これらの例として、次の各熱可塑性樹脂がある。

- (1) メルトフローレートが1.0以下、特に0.5以下のアクリル樹脂。
- (2) メルトフローレートが1.5以下、特に1.0以下のポリスチレン。
- (3) メルトフローレートが2.0以下、特に1.5以下のゴム強化ポリスチレン。
- (4) メルトフローレートが3.0以下、特に2.5以下のABS樹脂。
- (5) メルトフローレートが6.0以下、特に5.0以下のポリカーボネート。
- (6) ポリフェニレンエーテル、あるいはポリフェニレンエーテルが60重量%

以上、特に70重量%以上含まれる変成ポリフェニレンエーテル樹脂。

(7) メルトフローレートが5.0以下、特に3.0以下のポリアセタール。

(8) メルトフローレートが5.0以下、特に3.0以下のポリエチレン。

(9) メルトフローレートが5.0以下、特に3.0以下のポリプロピレン。

(10) 易熱分解性難燃剤を配合した熱可塑性樹脂。

ここで、メルトフローレートはJIS・K7210に記載の測定法で測定した値であり、測定条件は各樹脂に一般に使用されている該JIS記載の測定条件であり、アクリル樹脂は条件15で、ポリスチレンとゴム強化ポリスチレンは条件8で、ABS樹脂は条件11で、ポリカーボネートは条件20で、ポリアセタールとポリエチレンは条件4で、ポリプロピレンは条件14でそれぞれ測定した値である。また、単位はg/10分である。

一般に分子量が大きい程、成形品の耐化学薬品性、耐衝撃性などが良くなるが、成形時の流動性が悪くなり、射出成形が困難になる。押出成形には射出成形ほど高い流動性が必要とされないため、分子量の大きな重合体が一般に使用されており、本発明ではこれらの押出成形に使用されるが、射出成形には使用されない高分子量の重合体も使用できる。

射出成形するには軟化温度が高すぎる熱可塑性樹脂の例として、ポリフェニレンエーテル、あるいはポリフェニレンエーテルとポリスチレンもしくはゴム強化ポリスチレンの重量混合比が100:0~60:40の変成ポリフェニレンエーテル樹脂が挙げられる。ポリフェニレンエーテルは成形性が悪く、一般にポリスチレンもしくはゴム強化ポリスチレンを40重量%を超える量配合して使用されている。しかし、本発明の成形法によれば、ゴム強化ポリスチレンの配合量が40重量%以下であっても使用可能である。

また、軟化温度が高い、あるいは分解温度が低い樹脂のように、熔融樹脂が十分な流動性を持つまで加熱すると、分解したり劣化して物性低下を起こす樹脂に対しても本発明は有効で、低い樹脂温度で高い流動性を得ることができる。一般的には、熱可塑性樹脂が非晶性熱可塑性樹脂の場合、熔融温度が二酸化炭素を含まない熱可塑性樹脂のガラス転移温度+150℃以下の温度、熱可塑性樹脂が結

晶性熱可塑性樹脂の場合、溶融温度が二酸化炭素を含まない熱可塑性樹脂の融点 + 100℃以下の温度で成形することが可能である。

本発明の成形法は、一般の非発泡射出成形品と同様の成形品の成形に適用できるが、本発明の有効性が顕著に現れるのは、薄肉成形品、一つの成形品の中に厚肉部と薄肉部を共に有する偏肉成形品、ゲートからの流動距離が大きい成形品である。本発明の有効性を顕著に得る上では、薄肉部の肉厚が2 mm以下で、厚肉部の肉厚が薄肉部の2倍以上の偏肉成形品が好ましく、さらに好ましくは薄肉部の肉厚が2 mm以下で、厚肉部が薄肉部の3倍以上の偏肉成形品である。ここに述べる肉厚は、板状あるいはリブ状部分であればその肉厚であり、ボス等の円柱状部分であればその直径である。

熱可塑性樹脂に配合して溶融粘度を低下させる可塑剤の働きをする物質として、本発明では二酸化炭素を使用する。二酸化炭素は、溶融樹脂に対する溶解度が大きいこと、樹脂や金型、成形機素材を劣化させないこと、成形する環境に対し危険性がないこと、安価であること、また成形後に成形品から速やかに揮発することなどの利点を有する。但し、本発明においては、二酸化炭素のみを用いる他、炭素数1～5の飽和炭化水素および／またはその一部の水素をフッ素で置換したフロン、水、アルコールなどの液体を二酸化炭素と併用することができる。

金型キャビティに充填する溶融樹脂中の二酸化炭素量を直接測定することは難しいため、本発明では、二酸化炭素を含む樹脂を用いて射出成形した成形直後における成形品の重量と、得られた成形品を24時間大気中に放置した後、非晶性樹脂にあつてはガラス転移温度、結晶性樹脂にあつては融点よりも約30℃低い真空乾燥機中に24時間以上放置し、成形品中に含まれていた二酸化炭素を放散させて一定になった当該成形品の重量との差を、金型キャビティに射出する溶融樹脂中の二酸化炭素量とする。

二酸化炭素は熱可塑性樹脂に良く溶解して良好な可塑剤になって熱可塑性樹脂の流動性を向上させる。本発明で溶融状態の熱可塑性樹脂に溶解させる二酸化炭素量は0.2重量%以上である。流動性を顕著に向上させるには0.2重量%以上が必要であり、好ましくは0.3重量%以上である。また、二酸化炭素の溶解

量の最大量は特に制限はないが、二酸化炭素を多量に溶解させるには高いガス圧力必要になり、むやみに溶解量を増しても二酸化炭素に対する樹脂の流動性向上効果が少なくなることから、実用的な二酸化炭素溶解量は10重量%以下で、より好ましくは5重量%以下である。

熱可塑性樹脂に二酸化炭素を溶解させる方法として、次の二つの方法が好ましい。

一つは、あらかじめ粒状や粉状の樹脂を二酸化炭素雰囲気中に置き、二酸化炭素を吸収させてから成形機に供給する方法である。この場合、二酸化炭素の圧力や雰囲気温度、吸収させる時間により吸収量が決まる。この方法では、可塑化時に樹脂が加熱されるに従って樹脂中の二酸化炭素の一部が揮散するため、熔融樹脂中の二酸化炭素量はあらかじめ吸収させた量よりも少なくなる。このため、成形機のホッパなど樹脂の供給経路も二酸化炭素雰囲気にし、さらには吸収時の圧力に近い圧力まで加圧することが望ましい。

もう一つの方法は、成形機の可塑化シリンダ内で樹脂を可塑化するとき、または可塑化シリンダ内の可塑化した樹脂に二酸化炭素を溶解させる方法で、成形機のホッパ付近を二酸化炭素雰囲気にしたり、可塑化シリンダ内に二酸化炭素を注入する方法である。可塑化シリンダの中間部に二酸化炭素を注入する場合には、2ステージからなるベントタイプスクリュを用い、スクリュ溝深さが深く、熔融樹脂圧力が低くなるベント部分をガス注入部とすることが好ましい。また、二酸化炭素を注入後、これを熔融樹脂中に均一に溶解、分散させるため、スクリュにダルメージや混練ピンなどのミキシング機構を付けたり、樹脂流路にスタティックミキサを設けることが好ましい。射出成形機としては、インラインスクリュ方式でもスクリュプリブラ方式でもよいが、樹脂を可塑化する押出し機部分のスクリュデザインや二酸化炭素の注入位置の変更が容易であることから、スクリュプリブラ方式の射出成形機が特に好ましい。

熱可塑性樹脂中の二酸化炭素は、熱可塑性樹脂が固化した後に成形品を大気中に放置すれば徐々に大気中に放散する。放散により成形品に気泡を生じることなく、放散後の成形品の性能は本来熱可塑性樹脂が有するものと変わらない。

金型としては、特殊な金型構造は必要としないが、金型キャビティへの溶融樹脂充填を容易にするために、最後に溶融樹脂が充填される部分付近の金型キャビティには十分なエア抜き構造を設けることが好ましい。エア抜き構造としては、パーティング面や入れ子の合わせ面、突き出しピンや固定ピン外周などにベントスリットを設けたり、金型キャビティ表面を多孔質の焼結金属で構成することが有効である。

図1は、スクリュが間欠的に回転する射出成形用押出機のベントタイプスクリュを用い、ベント部を樹脂飢餓状態とし、二酸化炭素をベント部に注入した場合の、二酸化炭素注入圧力と樹脂への二酸化炭素溶解量の関係を示す。図1において、二酸化炭素溶解量はベント部の二酸化炭素圧力と比例関係にあり、該注入圧力で二酸化炭素溶解量を制御できることを示す。本発明では、樹脂に溶解する二酸化炭素量はベント部の二酸化炭素圧力で制御できる。

図2は、各種樹脂を射出成形した場合の、樹脂中の二酸化炭素溶解量と射出成形時の射出圧力低下率の関係を示す。ここで各樹脂の成形温度は、非晶性樹脂にあってはガラス転移温度+120℃、結晶性樹脂にあっては融点+30℃を基準として、樹脂の流動性や熱安定性に応じ約±20℃の範囲で調整した。射出圧力低下率とは、二酸化炭素を含まない樹脂で金型キャビティを満たすに必要な射出圧力に対する、二酸化炭素を含有した樹脂で金型キャビティを満たすに必要な射出圧力の比率であり、二酸化炭素による射出圧力低下率が大きい程、樹脂の流動性向上効果が大きいことを示す。図2において、二酸化炭素による射出圧力低下率の大きいAグループの樹脂と、射出圧力低下率の小さいBグループの樹脂があることを本発明者は発見した。図中の数値はベント部の二酸化炭素注入圧力(MPa)を示す。

図3は、各種樹脂を射出成形した場合の、ベント部の二酸化炭素圧力と樹脂に吸収された二酸化炭素溶解量を示す。図中の実線は、ベント部の二酸化炭素圧力を P (Pa)、二酸化炭素溶解量を T (重量%)とした時、 $T = 0.3P$ を示す。図3においても、図2に示したAグループの樹脂($T \leq 0.3P$)とBグループの樹脂($T > 0.3P$)とを区別することができる。即ち、Aグループの樹脂は

熔融樹脂への二酸化炭素溶解量が低い領域にあり、Bグループの樹脂は溶解量が高い領域にある。本発明は、特にこの現象の発見にも基づいてなされた射出成形法であり、図3中のAグループの樹脂、即ち、成形温度における熔融樹脂への二酸化炭素溶解量が二酸化炭素圧力当たり0.3重量%/MPa以下である熱可塑性樹脂を選択して用いることが好ましいものである。

ここで、成形温度は各樹脂について流動性などにより多少の幅を持ち、二酸化炭素溶解量は樹脂温度により変動するが、図2、3において、熔融状態では同一と考えられる結晶性ポリスチレンと非晶性ポリスチレンが、50℃程度温度が違っても、ほぼ同一の傾向を持つことからわかるように、AグループとBグループの溶解特性の差は、温度の変動によるものに比べはるかに大きく、実用的な成形温度において一つの樹脂がA、Bグループ間を移動することはない。

また、熱可塑性樹脂には、非晶性と結晶性があるが、一般に非晶性熱可塑性樹脂は熔融時の流動性が悪く、薄肉の成形品の射出成形には適していなかったが、二酸化炭素を溶解させた場合の可塑化効果が大きく、本発明にかかる規定にも該当し、好ましく用いられる。

本発明は、二酸化炭素を0.2重量%以上溶解した第1の熱可塑性樹脂と、後述する第2の熱可塑性樹脂を逐次または同時に金型キャビティに充填する成形法としても良好に利用できる。二酸化炭素を0.2重量%以上溶解した第1の熱可塑性樹脂を充填し、次いで二酸化炭素を含有しない第2の熱可塑性樹脂を充填して金型キャビティを満たす射出成形法は特に良好に使用できる。第2の熱可塑性樹脂は、第1の熱可塑性樹脂と同種の熱可塑性樹脂で、二酸化炭素含量が異なる場合、分子量が異なる場合、また第1の熱可塑性樹脂と別種の熱可塑性樹脂である場合、さらに第1の熱可塑性樹脂と別種の熱可塑性樹脂でかつ二酸化炭素含量が異なる場合などであり、この組み合わせは適宜選択できる。第1の熱可塑性樹脂に二酸化炭素を配合することで熔融粘度を低下させ、第1の熱可塑性樹脂の均一な表層と、第2の熱可塑性樹脂の内核からなる複合射出成形品が得られる。第1の熱可塑性樹脂に耐熱性、耐化学薬品性、物理的性質などに優れた熱可塑性樹脂を使用すれば、これらの点で優れた第1の熱可塑性樹脂の表層で覆われた成形

品となることで、成形品性能を向上させることができる。

二酸化炭素を0.2重量%以上熱可塑性樹脂に配合して第1の熱可塑性樹脂の流動性を良くすることにより、成形品のポリマ鎖の配向を低減することができる。

すなわち、射出成形における熱可塑性樹脂は、金型キャビティ内において、一般にファウンテンフローと呼ばれる流動をする。射出された熱可塑性樹脂は冷却された金型壁面に接触すると、その界面に固化層が形成され、後から射出される熱可塑性樹脂はその固化層の内側を流動して前進する。固化層と流動する内層の界面部が最も剪断速度が大きくなり、この剪断速度が大きい界面部のポリマ鎖の配向が最も大きくなる。

一方、二酸化炭素を配合することにより、第1の熱可塑性樹脂の流動性が向上することから、上記界面部の配向を低減することができる。この結果、成形品全体でもポリマ鎖の配向を低減でき、成形品の複屈折率の低減、耐衝撃強度の向上などの改良ができる。

本発明で良好に成形される成形品は、良好な外観品質をそれ程に必要とされないが、寸法精度、各種強度が要求される各種機構部品が好ましい。例えば弱電機器、電子機器、事務機器などのシャシ部、各種自動車部品、各種日用品などの熱可塑性樹脂射出成形品である。局部的に厚肉部を有する電子機器の薄肉筐体などの用途では、成形が容易になり、軽量化、製品デザインの自由度の増大等が期待できる。また、熱安定性が悪く、高い樹脂温度で成形することが困難な難燃剤を含む樹脂などの偏肉射出成形品の成形が容易となる。

次に、本発明の実施に適した射出成形装置について図4および図5に基づいて説明する。

図4に示されるように、1は射出成形機で、熱可塑性樹脂の可塑化と射出を行う可塑化シリンダ2、金型3および型締め装置4とを備えたものとなっている。この射出成形機1の可塑化シリンダ2には、二酸化炭素源5から、二酸化炭素昇圧装置6および二酸化炭素調圧装置7からなるガス供給装置を介して二酸化炭素が供給されるものとなっている。

なお、二酸化炭素は、可塑化シリンダ 2 のホッパ 8 に供給して、ホッパ 8 から可塑化シリンダ 2 に供給される樹脂に吸収させることもできる。この場合、射出シリンダ 2 に供給する二酸化炭素と、ホッパ 8 に供給する二酸化炭素とを、供給の開始と停止および圧力などをそれぞれ独立に制御できるようにしておくことが好ましい。

上記可塑化シリンダ 2、二酸化炭素源 5、二酸化炭素昇圧装置 6 および二酸化炭素供給装置 7 について図 5 により更に説明する。

図 5 に示されるように、本例における二酸化炭素源 5 としては液化二酸化炭素ポンペ 9 が用いられている。

二酸化炭素昇圧装置 6 は、液化状態の二酸化炭素を加圧して昇圧する液化二酸化炭素圧縮機 11 を備えたもので、上記液化二酸化炭素ポンペ 9 が電磁開閉弁 10 を介してこの液化二酸化炭素圧縮機 11 に連結されている。二酸化炭素源 5 と二酸化炭素昇圧装置 6 間は、二酸化炭素の液化状態を保つことができるよう、二酸化炭素の臨界温度（31.1℃）未満に保持されている。液化二酸化炭素ポンペ 9 より液化二酸化炭素圧縮機 11 に供給され、圧縮されて昇圧した液化二酸化炭素は、二酸化炭素調圧装置 7 へと送られる。

二酸化炭素調圧装置 7 へと送られる液化二酸化炭素は、電磁開閉弁 12 を経て加熱器 13 に供給される。加熱器 13 に供給された液化二酸化炭素はここで臨界温度以上のガスとなり、減圧弁 14 を経て可塑化シリンダ 2 のメインタンク 15 に供給される。メインタンク 15 には、内部の圧力が異常に高くなった時にガスを逃がすリリーフ弁 16 と、メインタンク 15 内のガス圧をチェックするためのメータ 17 が接続されている。

上記メインタンク 15 と可塑化シリンダ 2 間を接続するガス供給配管 18 には、メインタンク 15 側から順に、電磁開閉弁 19、逆止弁 20 が介在している。また、逆止弁 20 と可塑化シリンダ 2 との間にはリリーフ弁 21 と大気開放バルブ 22 が接続されている。

上記ガス供給装置を用いて可塑化シリンダ 2 内のガス供給部 26 に二酸化炭素を供給する手順を説明する。

まず、電磁開閉弁 19 と電磁開閉弁 12 を閉じた状態で電磁開閉弁 10 を開くと、液化二酸化炭素ポンプ 9 から液化二酸化炭素圧縮機 11 に液化二酸化炭素が供給される。液化二酸化炭素圧縮機 11 で圧縮された液化二酸化炭素は電磁開閉弁 12 を開くことにより加熱器 13 に供給されて暖められ、減圧弁 14 で必要な圧力まで減圧され、メインタンク 15 に蓄えられる。そして、メインタンク 15 に必要圧力の加圧ガスが蓄えられた状態で、電磁開閉弁 19 が開放されて、所定圧の二酸化炭素がガス供給配管 18 を介して可塑化シリンダ 2 に供給されることになる。

可塑化シリンダ 2 は、樹脂供給部（ホッパ 8）から先端に向かって順次フィード部、コンプレッション部、メタリング部で構成されるステージが直列に 2 回繰り返される 2 ステージタイプのスクリュ 23 を備えたもので、ホッパ 8 側がスクリュ第 1 ステージ 23 a、ノズル部 24 側がスクリュ第 2 ステージ 23 b である。

可塑化シリンダ 2 のホッパ 8 には樹脂計量装置 25 が接続されており、計量制御された量の樹脂がホッパ 8 に供給されるものとなっている。この樹脂計量装置 25 をホッパ 8 に接続しておくことにより、樹脂供給量を制御して、ガス供給部 26 における溶融樹脂移送の飢餓状態を発生させやすくすることができる。ここで、溶融樹脂の移送を飢餓状態とするとは、移送される溶融樹脂が完全に可塑化シリンダ 2 内を満たしておらず、部分的に空間を生じた状態で移送される状態にすることをいう。

ガス供給部 26 はスクリュ第 2 ステージ 23 b のフィード部（ベント部）に定められており、このガス供給部 26 にはガス供給路 27 が開口している。このガス供給路 27 は、前記ガス供給配管 18 に接続されているものである。

ガス供給部 26 とスクリュ第 1 ステージ 23 a の間には、流量制御部 28 が設けられている。流量制御部 28 は、射出シリンダ 2 のバレル内面とのクリアランスを小さくして、スクリュ第 1 ステージ 23 a より移送される溶融樹脂量を制御し、ガス供給部 26 における溶融樹脂の移送を飢餓状態にすると共に、ガス供給部 26 に供給された二酸化炭素がホッパ 8 側に逆流しないようにするためものである。

上記流量制御部 28 と、可塑化シリンダ 2 のバレル内面とのクリアランスは、スクリュ径によっても異なるが、0.1～1mm 程度であることが好ましく、更に好ましくは 0.1～0.5mm 程度である。流量制御部 28 の長さは、スクリュ径の 5～200% 程度が好ましく、更に好ましくはスクリュ径の 10～100% 程度である。

上記クリアランスと長さは樹脂の溶融粘度や供給ガス圧力により適宜選択される。使用する樹脂の溶融粘度が低いほど、またガス供給部 26 に供給される二酸化炭素の圧力が高いほど、クリアランスを小さくし、長さを長くする。これらの値を調整することにより、スクリュ第 1 ステージ 23a が樹脂で満たされている場合、成形操作中にガス供給部 26 の二酸化炭素がホッパ 8 側に逆流することを確実に防止することができる。また、流量制御部 28 を通過する溶融樹脂の温度を低くしてその粘度を高めることも、ガス供給部 26 に供給された二酸化炭素のホッパ 8 側への逆流防止に効果的である。また、流量制御部 28 の代わりに、もしくは併用して、一般にスクリュ先端部に使用される樹脂逆流防止リングを設置することも、二酸化炭素のホッパ 8 側への逆流防止に有効である。

ガス供給部 26 への二酸化炭素の供給は、上記流量制御部 28 によってガス供給部 26 における溶融樹脂の移送を飢餓状態とし、これによってガス供給部 26 に生じる空間（溶融樹脂で満たされていない部分）にガス供給路 27 を介して二酸化炭素を送り込むことで行われる。このようにして二酸化炭素の供給を行うことにより、ガス供給部 26 部分に所定圧のガス空間を形成することができ、二酸化炭素を所定圧下で溶融樹脂と接触させることで、その溶解量を制御しやすくなる。

スクリュ 23 の先端部には、射出時の溶融樹脂の逆流を防止するための逆流防止リング 33 が設けられている。また、ノズル部 24 には、ノズル孔 34 を開閉するためのニードル弁 35 が設けられている。このニードル弁 35 は、ノズル部 24 の内側に、ノズル孔 34 に向かって進退可能に設けられており、油圧シリンダなどの駆動装置に 36 によって駆動ロッド 37 を傾動させることで進退し、前進時にノズル孔 34 を閉鎖し、後退時にノズル孔 34 を開放するものとなってい

る。

上記のようなニードル弁 35 を設けてノズル孔 34 を開閉可能としておくと、ノズル孔 34 を閉鎖した状態で、スクリュ 23 の先端部に圧力（スクリュ背圧）を加えながら可塑化計量操作を行うことで、計量されて射出シリンダ 2 の先端部に溜まる、二酸化炭素が溶解した溶融樹脂の発泡を防ぐことができる。

本発明の射出成形法では、ノズル孔 34 を開閉できる可塑化シリンダ 2 を用いることが好ましく、ノズル孔 34 を開閉する機構としては、上記のような機械的に強制開閉されるものの他、可塑化シリンダ 2 内の溶融樹脂圧、特に先端部の溶融樹脂圧が所定圧力となると自動的に開くタイプのものもある。つまり、本発明で用いる射出成形機 1 としては、開閉可能なバルブノズルを備えた可塑化シリンダ 2 を用いることが好ましい。

<実施例>

次に、実施例および比較例によって本発明を更に説明する。

まず、実施例および比較例で用いた材料、機材および溶融樹脂中の二酸化炭素量の測定方法、成形条件などについて説明する。

（樹脂）

ポリカーボネート（PC）としては帝人化成製「パンライト L1225L」、ゴム強化ポリスチレン（HIPS）としては旭化成工業製「スタイロン 492」、変性ポリフェニレンエーテル樹脂（mPPE）としてはポリフェニレンエーテル 80 重量%とポリスチレン 20 重量%のブレンド物を用いた。いずれも成形前はベレット状であり、ポリカーボネートは熱風乾燥機中で 120℃、5 時間乾燥した後使用した。

（二酸化炭素）

二酸化炭素としては純度 99% 以上の二酸化炭素を使用した。

（成形機）

成形機としては、住友重機械工業製「SG125M-HP」を使用した。成形機のスクリュシリンダは L/P = 23 のベントタイプとし、ベント部分を二酸化

炭素で加圧できるようにし、供給する二酸化炭素の圧力を減圧弁で一定に保つことで、溶融樹脂に溶解する二酸化炭素量を制御した。可塑化から射出開始までの間、スクリュ背圧として、可塑化樹脂が発泡してスクリュが後退しない最低限の圧力を設定した。また、ベント部分の樹脂移送が常に飢餓状態になるようにした。

(溶融樹脂中への二酸化炭素の溶解)

可塑化シリンダのベント部に二酸化炭素を10MPaで供給して、溶融樹脂に二酸化炭素を溶解させた。溶融樹脂に二酸化炭素を溶解させないときは、可塑化シリンダのベント部を真空ポンプに接続した。

(溶融樹脂中の二酸化炭素量の測定)

溶融樹脂に溶解した二酸化炭素量は、成形品の成形後の重量減少から求めた。つまり、成形直後に成形品の重量を測定した後、成形品を約24時間大気中に放置し、次に非晶性樹脂にあってはガラス転移温度、結晶性樹脂にあっては融点よりも約30℃低い真空乾燥機中に24時間以上放置し、成形品中に含まれていた二酸化炭素を放散させて一定になった成形品の重量を測定し、これらの差を溶融樹脂中に含まれていた二酸化炭素量とした。真空乾燥機中の温度設定は、ポリカーボネート110℃、ゴム強化ポリスチレン80℃、変性ポリフェニレンエーテル樹脂150℃とした。

(可塑化シリンダ温度の設定)

射出成形時の可塑化シリンダの設定温度は、ポリカーボネート280℃、ゴム強化ポリスチレン200℃、変性ポリフェニレンエーテル樹脂310℃とした。

(金型)

成形品は厚み2mmで、縦横各120mm、60mmの長方形平板で、中央部に直径10mmの丸穴があり、樹脂充填末端部付近に幅、高さとも3mm、長さ20mmのリブを有するものとした。金型表面は、固定側を表面粗さRa5μmの梨地とした。ゲートは幅3mm、厚み2mmでランド長さを3mmとした。ランナ断面は平均幅4mm、深さ4mmのほぼ正方形であり、ランナ長さは140mm、スプルは平均直径4mm、長さ55mmで、ノズルタッチ部の直径を3.5mmとした。

(金型キャビティ内の雰囲気)

金型キャビティ内は大気圧の空気とした。溶融樹脂の充填中、金型キャビティ内のガスは金型のパーティング面から放出可能とした。

[実施例 1]

樹脂としてポリカーボネートを用い、可塑化シリンダに二酸化炭素を供給しながら可塑化することで、溶融樹脂に二酸化炭素を溶解させた。

この溶融樹脂について、金型表面温度 80℃で、樹脂充填に必要な可塑化シリンダ内樹脂圧力を測定した。充填時間 0.6 秒としたとき、充填必要圧力は 220 MPa であった。樹脂充填後、可塑化シリンダ内圧力 190 MPa で 3 秒間保圧し、20 秒間冷却した後に成形品を取り出して肉眼にて観察した。

得られた成形品は、表面に発泡模様はあるが、リブの反対面にはヒケが見られず、ソリの見られない成形品であった。また、成形品断面を観察したところ、気泡の存在は認められなかった。

[実施例 2]

実施例 1 と同様にして、ゴム強化ポリスチレンについて、金型表面温度 40℃で、樹脂充填に必要な可塑化シリンダ内樹脂圧力を測定したところ、充填必要圧力は 150 MPa であった。樹脂充填後、可塑化シリンダ内圧力 120 MPa で 3 秒間保圧し、20 秒間冷却した後に成形品を取り出して肉眼にて観察した。

成形品は、表面に発泡模様はあるが、リブの反対面にはヒケが見られず、ソリの見られない成形品であった。また、断面を観察したところ、気泡の存在は認められなかった。

[実施例 3]

実施例 1 と同様にして、変性ポリフェニレンエーテル樹脂について、金型表面温度 90℃で、樹脂充填に必要な可塑化シリンダ内樹脂圧力を測定したところ、充填必要圧力は 210 MPa であった。樹脂充填後、可塑化シリンダ内圧力 18

0 MP aで3秒間保圧し、20秒間冷却した後に成形品を取り出して肉眼にて観察した。

成形品は、表面に発泡模様はあるが、リブの反対面にはヒケが見られず、ソリは見られない成形品であった。また、断面を観察したところ、気泡の存在は認められなかった。

〔比較例1〕

ポリカーボネートについて、二酸化炭素を吸収させずに実施例1と同様にして、樹脂充填に必要な可塑化シリンダ内樹脂圧力を測定したところ、可塑化シリンダ圧力を成形機の最大能力280 MP aとしても、実施例1と同じ時間で充填することはできず、樹脂充填に2～3秒かけても、板の最終充填部が未充填のショートショット成形品しか得られなかった。

〔比較例2〕

ゴム強化ポリスチレンについて、二酸化炭素を吸収させずに実施例2と同様にして、樹脂充填に必要な可塑化シリンダ内樹脂圧力を測定したところ、樹脂充填時間0.6秒の場合、充填必要圧力は240 MP aであった。樹脂充填後、可塑化シリンダ内圧力120 MP aで3秒間保圧し、20秒間冷却した後に成形品を取り出して肉眼にて観察した。

成形品は、リブの反対面に大きなヒケが見られるものであった。

〔比較例3〕

変性ポリフェニレンエーテル樹脂について、二酸化炭素を吸収させずに実施例3と同様にして、樹脂充填に必要な可塑化シリンダ内樹脂圧力を測定したところ、可塑化シリンダ圧力を成形機の最大能力280 MP aとしても、実施例3と同じ時間で充填することはできず、樹脂充填に2～3秒かけても、板の最終充填部が未充填のショートショット成形品しか得られなかった。

〔比較例4〕

ゴム強化ポリスチレンについて、射出シリンダのベント部に、二酸化炭素を 0.5 MPa で供給して二酸化炭素を吸収させ、実施例 2 と同様にして、樹脂充填に必要な可塑化シリンダ内樹脂圧力を測定したところ、樹脂充填時間 0.6 秒の場合、充填必要圧力は 235 MPa であった。樹脂充填後、可塑化シリンダ内圧力 205 MPa で 3 秒間保圧し、20 秒間冷却した後に成形品を取り出して肉眼にて観察した。

成形品は、リブの反対面に大きなヒケが見られるものであった。

[表 1]

充填時間：0.6 秒

	樹脂	金型温度 (°C)	CO ₂ 供給 圧力(MPa)	溶融樹脂中 CO ₂ 量(wt%)	必要樹脂充填 圧力(MPa)
実施例 1	PC	80	10	1.2	220
実施例 2	HIPS	40	10	2.5	150
実施例 3	mPPE	90	10	1.5	210
比較例 1	PC	80	0	0	280 以上 *
比較例 2	HIPS	40	0	0	240
比較例 3	mPPE	90	0	0	280 以上 *
比較例 4	HIPS	40	0.5	0.1	235

* 280 MPa では充填できず、ショートショット

図 1 ～ 3 についての測定方法を以下に示す。

〔樹脂及び射出シリンダ温度〕

- ・ポリカーボネート樹脂 (PC ; 帝人化成製「パンライト L1225L」)、300℃。
- ・ポリスチレン樹脂 (PS ; A&M スチレン製「A&M ポリスチレン 685」)、220℃。
- ・ゴム強化ポリスチレン (HIPS ; A&M スチレン製「A&M ポリスチレン 492」)、210℃。

- ・変性ポリフェニレンエーテル (m P P E ; 旭化成工業製「サイロン X 9 1 0 8」)、3 2 0 °C。
- ・結晶性ポリスチレン (C r y . P S ; 出光石油化学製「ザレック」)、2 8 0 °C。
- ・アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂 (A B S ; 旭化成工業製「スタイラック A B S 1 8 3」)、2 3 0 °C。
- ・スチレン-ブタジエンブロックポリマー (S B S ; (旭化成工業製「アサフレックス 8 3 5」)、2 0 0 °C。
- ・ポリメチルメタクリレート樹脂 (P M M A ; 旭化成工業製「デルベツト 8 0 N」)、2 4 0 °C
- ・水素添加スチレン-ブタジエンブロックポリマー (H T R ; 旭化成工業製「タフテック 1 0 4 1」)、2 3 0 °C。
- ・ポリアセタール樹脂 (P O M ; 旭化成工業製「テナック 3 5 1 0」)、1 9 0 °C。
- ・低密度ポリエチレン (L D P E ; 旭化成工業製「サンテック-LD M 1 7 0 3」)、2 0 0 °C。
- ・リニア低密度ポリエチレン (L L D P E ; 日本ユニカー製「G 5 3 6 1」)、1 8 0 °C。
- ・高密度ポリエチレン (H D P E ; 旭化成工業製「サンテック-HD J 2 4 0」)、2 1 0 °C。
- ・ポリプロピレン (P P ; 三井化学製「B J 6 H」)、1 7 0 °C。

〔可塑化樹脂中への二酸化炭素の溶解〕

成形機ベント部分の二酸化炭素供給圧力を 6 ~ 1 4 M P a として、樹脂に二酸化炭素を溶解した。

〔可塑化樹脂中の二酸化炭素溶解量の測定〕

樹脂に溶解した二酸化炭素量は、成形品の成形後の重量減少から求めた。つまり、成形直後に成形品の重量を測定した後、成形品を約 2 4 時間大気中に放置し、次に非晶性樹脂にあってはガラス転移温度、結晶性樹脂にあっては融点よりも約 3 0 °C 低い真空乾燥機中に 2 4 時間以上放置し、成形品中に含まれていた二酸化炭素を放散させて一定になった成形品の重量を測定し、これらの差を溶融樹脂中

に含まれていた二酸化炭素量とした。

〔金型〕

成形品は厚み 2 mm で縦横各 120 mm、60 mm の長方形平板である。ゲートは幅 3 mm、厚み 2 mm でランド長さを 3 mm とした。ランナ断面は平均幅 4 mm、深さ 4 mm のほぼ正方形であり、ランナ長さは 140 mm、スプルは平均直径 4 mm 長さ 55 mm で、ノズルタッチ部の直径を 3.5 mm とした。金型温度は、PE、PP 等ポリオレフィン系樹脂は 40℃、PS、ABS 等スチレン系樹脂は 60℃、PC、PPE、POM 等エンジニアリングプラスチックは 80℃ とした。

（樹脂充填圧力の測定）

各種樹脂を用い、射出シリンダから二酸化炭素を供給して射出成形を行い、金型キャビティをフルショットするに必要な成形機シリンダ内樹脂圧力を測定し、二酸化炭素溶解量と流動性改良効果の関係を測定した。

<産業上の利用可能性>

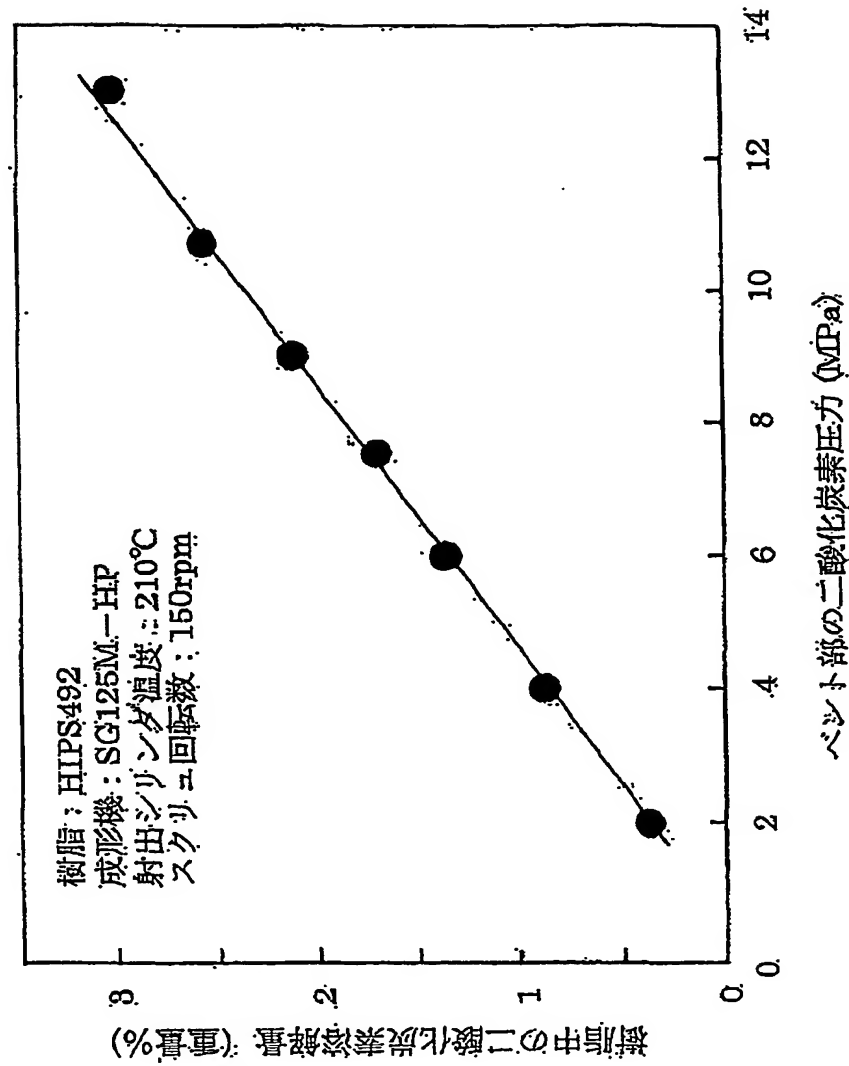
本発明によれば、高分子量の樹脂など、物性は優れるものの成形が難しかった樹脂や、熱安定性が低く高い樹脂温度で成形することが困難な難燃剤を含む樹脂などの成形が容易となる。このため、外観品質がそれ程要求されない部品において、部品設計時の樹脂選択枝や、樹脂開発時の材料選択の自由度が増すだけでなく、従来からの樹脂を用いる場合であっても、高い樹脂流動性が要求される薄肉成形品、長尺成形品、偏肉成形品などの用途で、成形品品質の向上や、製品デザインの自由度の増大を図ることができるものである。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂の射出成形において、二酸化炭素を0.2重量%以上溶解させて溶融粘度を低下させた溶融樹脂を、溶融樹脂のフローフロントで発泡を生じさせながら金型キャビティに充填し、次いで金型キャビティ内の樹脂を発泡しない圧力以上に加圧することを特徴とする熱可塑性樹脂の射出成形法。
2. 射出成形機の可塑化シリンダから二酸化炭素を供給し、溶融樹脂に二酸化炭素を溶解させた時に、成形温度における溶融樹脂への二酸化炭素溶解量が、供給した二酸化炭素圧力当たり0.3重量%/MPa以下である熱可塑性樹脂を用いることを特徴とする請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂の射出成形法。
3. 溶融樹脂に溶解させる二酸化炭素量を10重量%以下とすることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性樹脂の射出成形法。

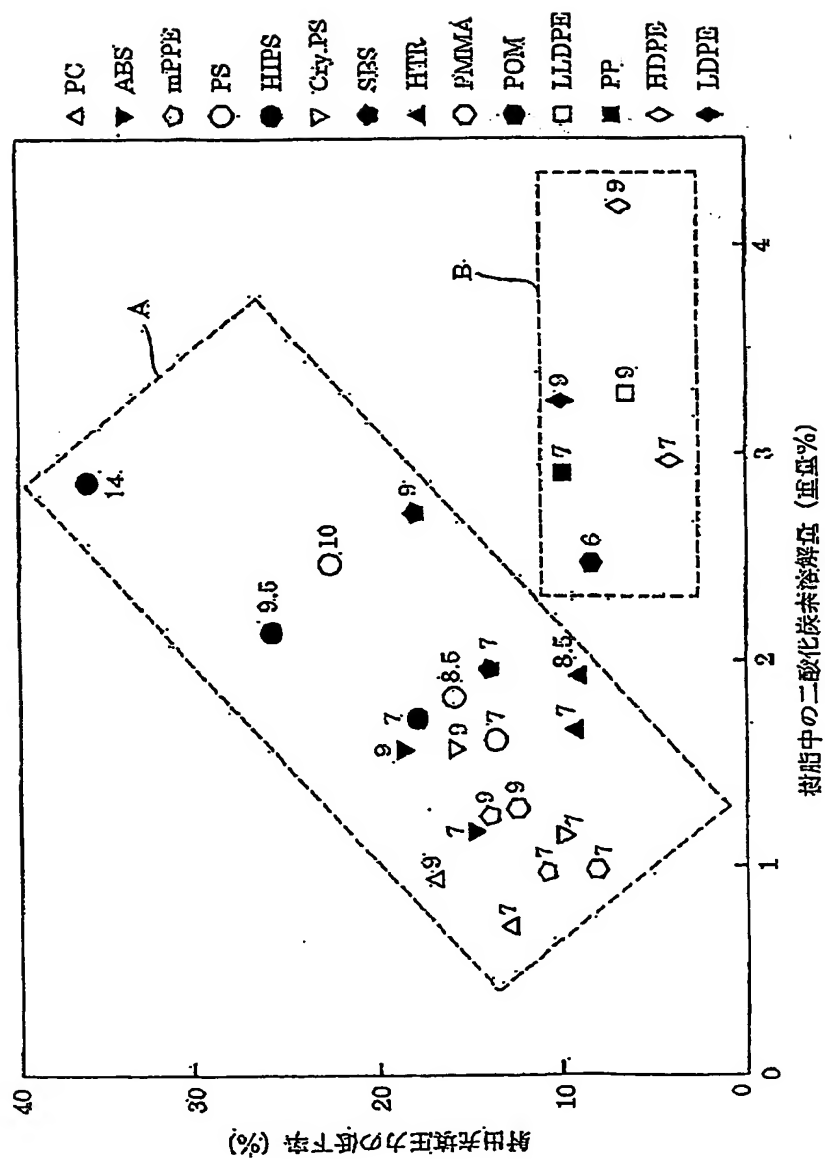
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 1



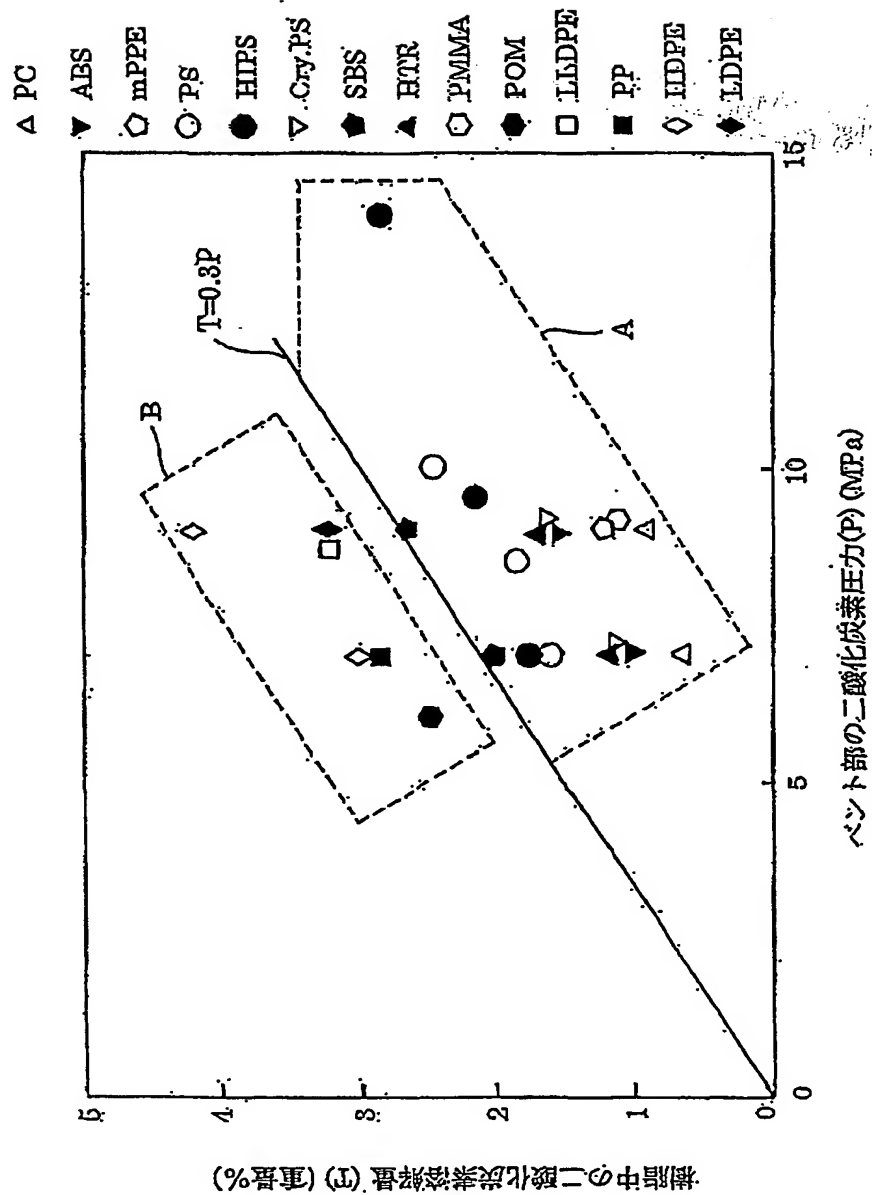
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 2



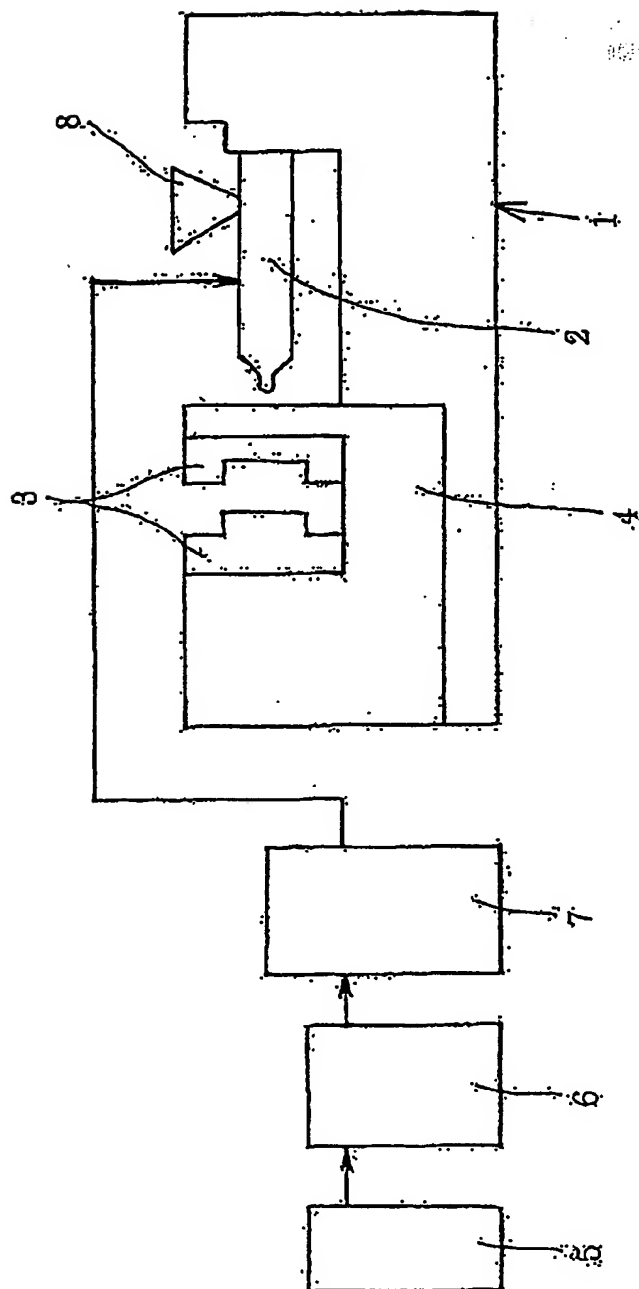
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ B29C45/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ B29C45/00-45/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 914919 A1 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 May, 1999 (12.05.99), Claims & WO 98/52734 A1 Claims & US 6146577 A	1-3
A	EP 826477 A2 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 March, 1998 (04.03.98), & JP 10-128783 A	1-3
PA	JP 2000-190349 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00) (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2001 (30.05.01)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2001 (11.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

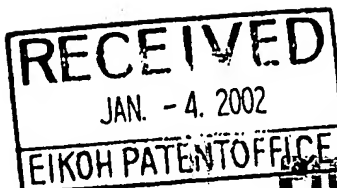
Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B29C45/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B29C45/00-45/84		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 914919 A1 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 12. 5月. 1999 (12. 05. 99), 特許請求の範囲 & WO 98/52734 A1, 特許請求の範囲 & US 6146577 A	1-3
A	EP 826477 A2 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 4. 3月. 1998 (04. 03. 98) & JP 10-128783 A	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30. 08. 01		国際調査報告の発送日 11.09.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 加藤 友也 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2000-190349 A (旭化成工業株式会社) , 1 1. 7月. 2000 (11. 07. 00) (ファミリーなし)	1-3



PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PTO/PCT Rec'd 14 FEB 2002

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

OGURI, Shohei
Eikoh Patent Office
Ark Mori Building, 28th Floor
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-6028
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 20 December 2001 (20.12.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference P-37955			
International application No. PCT/JP01/04958	International filing date (day/month/year) 12 June 2001 (12.06.01)	Priority date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)	
Applicant ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 20 December 2001 (20.12.01) under No. WO 01/96084

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

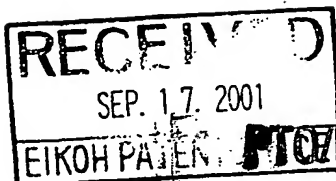
REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.91.11
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PATENT COOPERATION TREATY

PCT Rec'd 14 FEB 2002 From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OGURI, Shohei
Eikoh Patent Office
Ark Mori Building, 28th Building
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-6028
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 04 September 2001 (04.09.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P-37955	
International application No. PCT/JP01/04958	International filing date (day/month/year) 12 June 2001 (12.06.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)
Applicant ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 June 2000 (14.06.00)	2000-177820	JP	27 July 2001 (27.07.01)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Leslie BARRIOS</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 P-37955	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP01/04958	国際出願日 (日.月.年) 12.06.01	優先日 (日.月.年) 14.06.00	
出願人(氏名又は名称) 旭化成株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPIC,

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 29 C 45 / 00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 29 C 45 / 00 - 45 / 84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 914919 A1 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 12. 5月. 1999 (12. 05. 99), 特許請求の範囲 & WO 98 / 52734 A1, 特許請求の範囲 & US 6146577 A	1-3
A	EP 826477 A2 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 4. 3月. 1998 (04. 03. 98) & JP 10-128783 A	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 08. 01

国際調査報告の発送日

11.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 友也

4F

8824

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

THIS PAGE BLANK (USPIC)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2000-190349 A (旭化成工業株式会社) , 1 1. 7月. 2000 (11. 07. 00) (ファミリーなし)	1-3

THIS PAGE BLANK (USPIC)

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 30 AUG 2002

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8506	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/04598	国際出願日 (日.月.年) 31.05.01	優先日 (日.月.年) 31.05.00
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ B65D19/32		
出願人(氏名又は名称) 大日本インキ化学工業株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 30.11.01	国際予備審査報告を作成した日 13.08.02	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小菅 一弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3359	3N 7816

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | |
|-------------------------------------|---------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 5	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	2 - 5	有
	請求の範囲	1	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 - 5	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP 50-136153 U (日本石油化学株式会社), 1975. 1
1. 10 (ファミリーなし)

請求の範囲1は、国際調査報告で引用された文献1により進歩性を有しない。
文献1の補強枠は中実体として記載されているが、補強部材に中空体を用いることは種々の文献により良く知られたことであり、文献1の補強枠に中空部を形成することは当業者にとって容易である。

請求の範囲2-5は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。文献1には「補強枠の少なくとも3つの枠が相互に連通する中空部を有する」および「補強枠の外面にガス導入口が形成され、このガス導入口を塞ぐ滑り止め部材が取り付けられている」が記載されておらず、当業者にとって容易であるとも言えない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)